

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО И НЕФТЕЯВЛЯЮЩЕГО АППАРАТОСТРОЕНИЯ
(ВНИИПТХИМНЕФТЕАППАРАТУРЫ)



АТТЕСТАТ

НА МЕТОДИКУ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
ДОЛИ ХРОМА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В
ЛЕГИРОВАННОЙ И ВЫСОКОЛГИРОВАННОЙ СТАЛИ

РДМ 929-09-93

Срок действия установлен с "I" декабря 1992
до "I" декабря 1997

Заведующий отделом №29

канд. техн. науки

Исполнители:

по разработке методики

выполнения измерений

науч. сотрудник

лаборант У разряда

по метрологической экспертизе

ведущий инженер-метролог

В.И.Мирочник

Т.Н.Очкова

А.Н.Тушинская

Г.Н.Михайлова

Волгоград 1992

Настоящий аттестат распространяется на легированные и высоколегированные стали и устанавливает титриметрический метод определения хрома в диапазоне от 0,5 до 35 %.

Методика предназначена для контроля исходных материалов и контроля технологических процессов.

I. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

I.1. Общие требования и методы анализа по ГОСТ 28473-90.

I.2. Отбор, подготовку и хранение проб проводят в соответствии с ГОСТ 7565-81.

I.3. Определение массовой доли хрома в легированной и высоколегированной стали проводят в двух параллельных навесках. Случайная погрешность взвешивания $\pm 0,0002$ г.

В тех условиях, что и пробы, проводят не реже одного раза в смену анализ двух навесок стандартного образца материала с химическим составом, соответствующим требованиям настоящего аттестата на методику определения массовой доли хрома.

Массовая доля хрома в стандартном образце и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза. Допускается получать большие количества анализируемого компонента путем употребления разных по величине навесок анализируемого материала и стандартного образца, если содержание анализируемого компонента в стандартном образце и в пробах отличается не более, чем в три раза.

Тип стандартного образца для контроля правильности устанавливает начальник химической лаборатории.

I.4. За окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений при выполнении следующих требований к точности результатов:

- расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать величин, допускаемых для доверительной вероятности 0,95 расхождений, приведенных в табл. I;

- воспроизведенная в стандартном образце массовая доля хрома (среднее арифметическое двух параллельных результатов анализа) не должна отличаться от аттестованной более, чем на половину величины допускаемых расхождений, приведенных в табл. I.

Таблица I

Абсолютные допускаемые расхождения
массовой доли хрома при трех параллельных измерениях

Массовая доля хрома, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
0 от 0,50 до 1,00	0,04
Св 1,00 " 2,00	0,05
" 2,00 " 5,00	0,08
" 5,00 " 10,00	0,12
" 10,00 " 20,00	0,20
" 20,00 " 35,00	0,25

1.5. При невыполнении одного из требований, указанных в п. I.4, проводят повторные измерения массовой доли хрома. Если при повторных измерениях требования к точности не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовой доли хрома в легированной и высоколегированной стали следует выполнять титриетрическим методом, который основан на окислении трехвалентного хрома надсернокислым аммонием в сернокислой среде в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора. Хромовую кислоту восстанавливают раствором соли двухвалентного железа, избыток которого оттитровывают раствором марганцовокислого калия.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

3.1. Весы аналитические с разновесами.

3.2. Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюretки, пипетки по ГОСТ 20292-74.

3.3. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы по ГОСТ 1770-74.

3.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.5. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, раствор I:1, раствор 5:95.

3.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

- 3.7. Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80.
- 3.8. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
- 3.9. Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75, раствор с массовой долей 0,5 % (хранят в посуде из темного стекла).
- 3.10. Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478-75, раствор с массовой долей 20 %.
- 3.11. Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77, раствор с массовой долей 5 %
- 3.12. Двойная сернокислая соль зинкиса железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208-72
- 3.13. Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75.
- 3.14. Натрий щавелевокислый, безводный по ГОСТ 5839-77.

4. АЛГОРИТМ ОПЕРАЦИЙ ПО ПОДГОТОВКЕ РАСТВОРОВ К АНАЛИЗУ

- 4.1. Аммоний надсернокислый (персульфат), свежеприготовленный раствор с массовой долей 20 %: 20 г реактива растворяют в 50 см³ воды.
- 4.2. Двойная сернокислая соль зинкиса железа и аммония (соль Мора), титрованный раствор с массовой долей 4 %: 40 г реактива растворяют в 400-500 см³ серной кислоты, разбавленной 5:95, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают серной кислотой до метки, перемешивают.
- 4.3. Смесь кислот: к 800 см³ воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 200 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 80 см³ ортофосфорной кислоты и перемешивают.
- 4.4. Калий марганцовокислый, титрованный раствор: 3,16 г марганцовокислого калия растворяют в 500 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой, перемешивают и выдерживают 7-10 суток. Раствор хранят в посуде из темного стекла.
- Титр раствора перманганата калия устанавливают по безводному щавелевокислому натрию. Для этого 0,1 г безводного щавелевокислого натрия растворяют при нагревании в 50 см³ воды, добавляют 15 см³ серной кислоты, разбавляют 1:1, нагревают до температуры от 70 до 80 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой розовой окраски. Для вычисления титра берут среднее арифметическое трех результатов.

Титр раствора марганцовокислого калия (T), выраженный в граммах хрома, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{0,259 \cdot m}{25},$$

где 0,259 - коэффициент пересчета титра раствора марганцовокислого калия, установленного по щавелевокислому натрию на титр,

выраженный в граммах хрома;

m - масса навески щавелевокислого натрия, г ;

V - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

Титр раствора проверяют по трем навескам стандартного образца стали или чугуна с массовой долей хрома и других элементов, близких к массовой доле их в испытуемом образце.

Соотношение объемов растворов соли Мора и марганцовокислого калия (K) устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 100 см³ наливают из бюретки 10 см³ раствора соли Мора и титруют раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой (в течение 2-3 мин) слаборозовой окраски. Соотношение объемов растворов (K) вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора соли Мора, см³;

V_2 - объем раствора соли Мора, взятый для установления соотношения, см³.

Соотношение устанавливают три раза и берут среднее значение. Соотношение следует проверять ежедневно.

5. АЛГОРИТМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску стали массой от 0,1 до 1,0 г, в зависимости от массовой доли хрома, (табл 2), помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³ и растворяют одним из способов:

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Масса навески стали, г
от 0,5 до 2,0	1,0
св 2,0 " 5,0	0,5
" 5,0 " 10,0	0,2
" 10,0 " 35,0	0,1

Способ I. Навеску растворяют в 60 см³ смеси кислот при умеренном нагревании. После полного растворения прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения всепенивания и кипятят до полного разрушения карбидов и удаления окислов азота;

Способ II. Навеску растворяют в 30 см³ соляной и 10 см³ азотной

кислот. После чего к раствору доливают 60 см³ смеси кислот (при массовой доле вольфрама выше 5 % добавляют еще от 5 до 50 см³ ортофосфорной кислоты). Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, приливают 150-200 см³ воды и нагревают до растворения солей.

При анализе сталей с массовой долей марганца менее 0,1 % в раствор вводят 1 см³ раствора сернокислого марганца с массовой долей 0,5 %. К полученному раствору приливают 10 см³ раствора азотнокислого серебра, от 20 до 40 см³ раствора нафсернокислого аммония и нагревают до кипения. Момент полного окисления хрома определяют по появлению малиновой окраски образующейся маргановой кислоты.

Раствор кипятят до полного разрушения персульфата аммония. К кипящему раствору приливают 5 см³ раствора хлористого натрия и продолжают кипячение до исчезновения малиновой окраски. Цвет раствора должен стать желтым. Если малиновая окраска долго не исчезает или осадок хлористого серебра получается бурого цвета, необходимо добавить еще от 1 до 2 см³ раствора хлористого натрия и продолжать кипячение до исчезновения малиновой окраски. Раствор охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают из бюретки точно отмеренное количество раствора соли Мора до исчезновения желтой и появления изумрудно-зеленой окраски и сразу же оттитровывают избыток раствора соли Мора раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой (в течение 2-3 мин) розовой окраски.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Массовую долю хрома (Х) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{T/(vK - v_1) \cdot 100}{m},$$

где T - титр раствора марганцовокислого калия, выраженный в граммах хрома;

v - объем раствора соли Мора, взятый с избытком для восстановления хрома, см³;

v_1 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка раствора соли Мора, см³;

m - масса навески пробы, г;

K - соотношение объемов раствора соли Мора и марганцовокислого калия.

7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ (ЛАБОРАНТОВ)

К выполнению измерений массовой доли хрома и обработке результатов анализа могут быть допущены лаборанты 4-5 разрядов согласно единому тарифно-квалификационному справочнику.

8. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой доли хрома в легированных и высоколегированных сталях должны выполняться требования, которые установлены инструкцией по технике безопасности при работе в химической лаборатории, утвержденной главным инженером предприятия.



**КОМИТЕТ
Российской Федерации
по машиностроению**

125047, Москва,
1-я Тверская-Ямская ул., 1,3
Для телеграмм: А-47
Для телетайпа: ЛУЧ 207279

13.06.96. № 21/2-2-373

на № _____ от _____

**Руководителям организаций
(По списку)**

**Г о с и я т и и о г р а н и ч е н и я с р о к а
действия отраслевых документов
по стандартизации**

Управление по развитию химического и нефтяного машиностроения утвердило перечни отраслевых стандартов и руководящих технических материалов, с которых снимается ограничение срока действия.

Данное решение продиктовано необходимостью сохранения действующим фонда документов по стандартизации отраслевого уровня, не утративших своей технической актуальности, а также приведения их в соответствие с требованиями ГОСТ 1.4-93, который не устанавливает для таких документов ограничения срока действия.

В целях поддержания современного научно-технического уровня документов указанных в перечнях и информирования предприятий о снятии ограничения их срока действия ОБЪЯВЛЯЮ:

1. Разработчиков указанных документов (держателей подлинников), по мере необходимости осуществлять их проверку с целью внесения в них изменений, переиздания или отмены в установленном порядке, учитывая при этом современный уровень развития техники, предложения пользователей этими документами и потребителей продукции.

2. Головной организации отрасли по стандартизации АО "НИИхиммаш" представить в вышестоящую организацию по стандартизации информацию о снятии ограничения срока действия с отраслевых стандартов, указанных в перечне;

3. Ведущим организациям по стандартизации в соответствии со своей специализацией информировать предприятия о снятии ограничения срока действия документов, указанных в перечнях.

Приложение. 1. Перечень отраслевых стандартов.

2. Перечень руководящих технических материалов.

Начальник Управления по развитию
химического и нефтяного машиностроения

В. Н. Бондарев

Исп. Сарычев С. А.
Лт. 200-86-64

Приложение

Перечень нормативно-технических документов,
разработанных АООТ "ВНИПИХимнефтеаппаратуры" и
подлежащих снятию ограничения срока действия

ГОСТ 16098-80	✓ РТМ 26-378-81	ТУ 14-3-I074-82
ГОСТ 19664-74	РТМ 26-381-81	ТУ 26-0303-1532-84
ГОСТ 26182-84	РД 26-02-77-88	ТУ 929-46-93
ОСТ 26-5-88	РДМУ 26-07-01-78	РД 24.200.13-90
ОСТ 26-2079-89	РД 26-II-01-85	РД 24.200.04-90
ОСТ 26-II-03-84	РД 26-II-08-86	РД 24.200.II-90
ОСТ 26.260.454-93	РД 26-II-15-87	РД 24.942.02-90
ОСТ 26-II-09-85	РТМ 26-17-034-84	✓ РДМ 929-01-93
ОСТ 26-II-10-93	РД 26-17-048-85	✓ РДМ 929-02-93
ОСТ 26-II-11-86	РД 26-17-049-85	✓ РДМ 929-03-93
ОСТ 26-II-14-88	РД 26-17-051-85	✓ РДМ 929-04-93
ОСТ 26-17-01-83	РД 26-17-77-87	✓ РДМ 929-05-93
ОСТ 26-17-027-88	РД 26-17-78-87	✓ РДМ 929-06-93
ОСТ 26-17-02-83	РД 26-17-086-88	✓ РДМ 929-07-93
РД 26-3-86	Ми 1400-86	✓ РДМ 929-08-93
РД 26-4-87	ТУ 26-17-034-87	✓ РДМ 929-09-93
РД 26-8-87	ТУ 26-17-035-87	✓ РДМ 929-10-93
РТМ 26-9-87	ТУ 26-17-037-87	✓ РДМ 929-11-93
РДМ 26-15-80	ТУ 26-17-047-88	✓ РДМ 929-12-93
РТМ 26-44-82	ТУ 26-246-83	✓ РДМ 929-13-93
РТМ 26-123-73	ТУ 26-37-80	✓ РДМ 929-14-93
РТМ 26-160-73	ГОСТ 26421-85	✓ РДМ 929-15-93
✓ РТМ 26-168-81	ОСТ 26-02-1015-85	✓ РДМ 929-16-93
РТМ 26-225-75	РД РТМ 26-339-79	✓ РДМ 929-17-93
РТМ 26-298-78	РТМ 26-02-63-87	✓ РДМ 929-18-93
РТМ 26-303-78	ТУ 14-I-914-74	✓ РДМ 929-19-93
РТМ 26-17-012-83	ТУ 14-I-2404-78	✓ РДМ 929-20-93
✓ РТМ 26-362-80	ТУ 14-I-2405-78	✓ РДМ 929-21-93
✓ РТМ 26-363-80	ТУ 14-I-3333-82	✓ РДМ 929-22-93
✓ РТМ 26-364-80	ТУ 14-I-4150-86	✓ РДМ 929-23-93
✓ РТМ 26-365-80	ТУ 14-I-4175-86	
✓ РТМ 26-366-80	ТУ 14-I-4181-86	
✓ РТМ 26-366-80	ТУ 14-I-4212-87	

✓ - снятие ограничения сроков действия - исчисляем
установление по разрешению КИИ и эксп. машин № 2112-2-373 от 13.06.96